

Структура и магнитные свойства наноразмерных пленок ферритов кобальта и никеля на сапфировых подложках

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, А. Б. Колымагин, Д. А. Бизяев,
Р. И. Хайбулин, П. А. Просеков, В. М. Каневский

Методами рентгеновской дифракции и магнитометрии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе предварительно нанесенных чередующихся слоев металлов Co, Fe и Ni, Fe на (0001)-поверхность сапфировых пластин. Показано, что слои ферритов кобальта и никеля толщиной 30 нм обладают коэрцитивной силой порядка 1200 Э и 800 Э соответственно. Методами магнитной силовой микроскопии продемонстрирована возможность формирования магнитной доменной структуры в пленках феррита никеля и кобальта.

Ключевые слова: сапфир, дифракция, пленки, ферриты.

Введение

Ферро-шпинели с химической формулой AFe_2O_4 , где А – один из двухвалентных ионов переходных металлов Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, благодаря своим уникальным магнитным свойствам нашли широкое применение в самых различных областях вычислительной техники и радиоэлектроники. Особенное место среди ферро-шпинелей занимают феррит кобальта (CFO) и феррит никеля (NFO), которые в виде объемных кристаллов являются устойчивым магнитотвердым и магнитомягким материалами соответственно.

Важно уметь получать вещества с определенными магнитными свойствами, такими как

намагниченность (насыщения и остаточная) и коэрцитивная сила. Известно, что в наноразмерном состоянии проявляются физические свойства и явления, которые невозможно предсказать исходя из строения и свойств массивного вещества [1, 2]. При переходе магнетиков в наноразмерное состояние значительно изменяются их магнитные свойства, поэтому перспективной задачей является формирование слоев ферритов с заданной микроструктурой. Для технологии сверхплотной записи не менее важным является формирование слоев с заданным размером зерен. Согласно оценкам [3], у перспективных сред-носителей для плотности записи $\geq 10^{10}$ бит/см² размер магнитных частиц не должен превышать 5 нм. Другим наиболее актуальным применением могут быть биотропные магнитные подложки, представляющие феррит-гранатовую структуру и предполагающие возможность биофизического воздействия на микро- и макроорганизмы [4].

Однако отличительной особенностью феррит-гранатовых структур являются низкие значения коэрцитивной силы H_c в сравнении с полем насыщения пленки H_s (обычно $H_s/H_c \sim 100$), что усложняет их применение [5].

В нашей работе предложена методика формирования, а также исследованы структура и свойства активных магнитных слоев на основе ферритов никеля и кобальта с высокими значениями коэрцитивной силы. Образцы получали отжигом на воздухе предварительно нанесенных чередующихся слоев металлов. На полученных образцах опробована методика формирования магнитной сверхструктуры с заданными параметрами с использованием магнитного зонда.

Буташин Андрей Викторович¹, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.
Муслимов Арсен Эмирбекович¹, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Колымагин Андрей Борисович¹, младший научный сотрудник.

Бизяев Дмитрий Анатольевич², научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Хайбулин Рустам Ильдусович², старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Просеков Павел Андреевич¹, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Каневский Владимир Михайлович¹, зав. лабораторией, д.ф.-м.н.

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.

Тел. 8 (499) 135-53-91.

E-mail: amuslimov@mail.ru

² КФТИ КазНЦ РАН.

Россия, 420029, Республика Татарстан, Казань,

ул. Сибирский тракт, 10/7.

Статья поступила в редакцию 22 июня 2017 г.

© Буташин А. В., Муслимов А. Э., Колымагин А. Б.,
Бизяев Д. А., Хайбулин Р. И., Просеков П. А.,
Каневский В. М., 2017

Эксперимент

В качестве подложек использовались сапфировые пластины диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм. Угол отклонения от плоскости С (0001) в направлении $(10\bar{1}0)$ составлял $\sim 0,15^\circ$. Пластины отжигались в печи при температуре 1400 °С в течение часа. После охлаждения пластины просматривались в атомно-силовом микроскопе «NtegraAura» (НТ-МДТ) в режиме топографии и было установлено наличие на поверхности регулярного террасно-ступенчатого нанорельефа (ТСН) [5, 6]. Подготовленные таким образом пластины помещались в вакуумную камеру, откачиваемую ротационным и турбомолекулярным насосами. Вакуум в камере в процессе напыления был не хуже 8×10^{-7} мбар.

На пластины при комнатной температуре наносились методом термического испарения чередующиеся слои металлов Ni (1нм)-Fe(2нм) и Co(1нм)-Fe(2нм). Скорость напыления металлов и средняя толщина слоев определялись с использованием кварцевого измерителя КИТ 5. В дальнейшем образцы отжигались на воздухе. Полученные структуры исследовались в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ) на приборе «Интегра Прима» (НТ-МДТ). Использовались магнитные кантилеверы серии MFM10. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимались на приборе «NtegraSpectra» (НТ-МДТ) на длине волны диодного лазера 532 нм. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре SmartLabRigaku, оснащенный источником излучения с вращающимся медным анодом ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$). Магнитные измерения проводились с использованием методики индукционной магнитометрии. Зависимость величины наведенного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного параллельно или перпендикулярно пленке (*in-plane* или *out-of-plane* геометрия), регистрировалась при комнатной температуре на коэрцитивном спектрометре с разверткой магнитного поля до 500 мТл.

Результаты и их обсуждение

Слой CFO. Образцы многослойных структур Co-Fe после нанесения на подложки сапфира с ТСН отжигались в печи в течении 1 часа в атмосферных условиях в интервале температур 650–750 °С. На всех этапах образцы исследовались методами ДБЭ и снимались спектры комбинационного рассеяния. Ранее было показано, что наличие ТСН способствует эпитаксиальному росту полупроводниковых пленок [7]. Исследования методом АСМ показали, что после отжига толщина пленка увеличивается до 31 нм.

Из рентгенограммы, представленной на рис. 1, а, следует, что наилучший результат был получен отжигом при температуре 750 °С. Формируется пленка, текстурированная в плоскости (111), параллельной плоскости подложки. Поверхность пленки гладкая (шероховатость 0,2 нм), что, вероятно, связано с незначительной толщиной пленки. На спектрах комбинационного рассеяния, воспроизведенных на рис. 1, б, наблюдаются наиболее интенсивные пики 417, 480, 699 см^{-1} , а также размытый пик в области 564 см^{-1} .

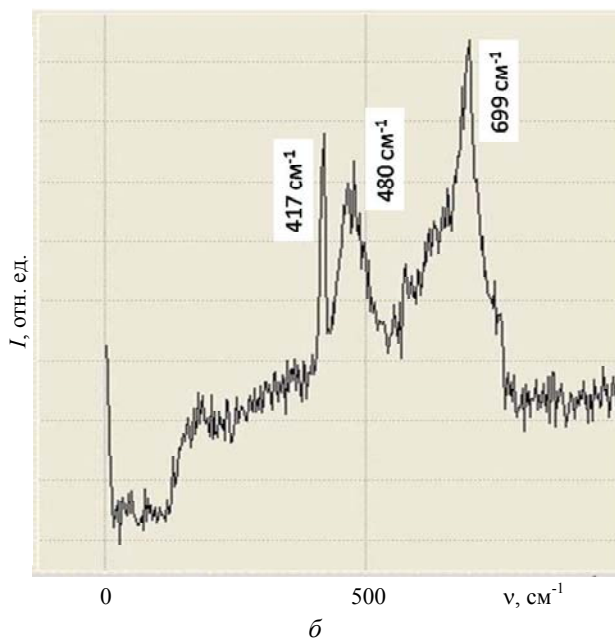
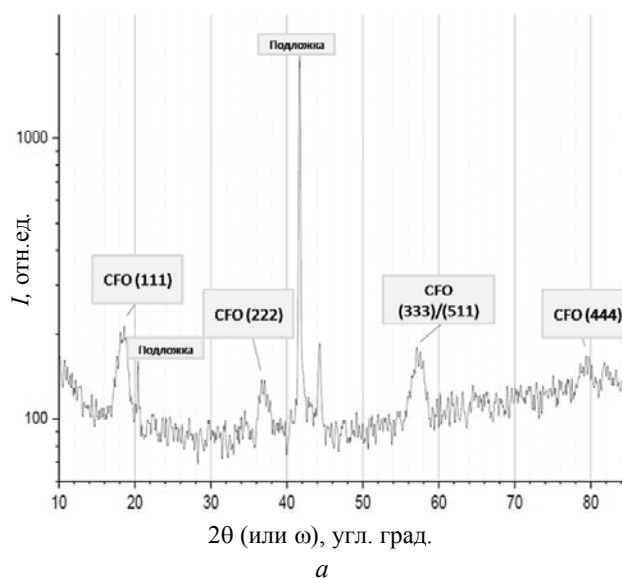


Рис. 1. Экспериментальные данные для слоя CFO на плоскости (0001) сапфира: а) – рентгенограмма с дифрактометра (использовались 2θ -сканирование и ω -сканирование); б) – спектр комбинационного рассеяния в лазерном излучении (по горизонтали сдвиг линий в волновых числах k от линии исходного лазерного излучения).

Пик 417 см^{-1} соответствует наиболее интенсивному A_{1g} пику подложки сапфира [8]. Пики 480 и 699 см^{-1} , в соответствии с [9], являются F_{2g} и A_{1g} соединениями CFO. Следует также отметить отсутствие на спектре пика 306 см^{-1} , соответствующего фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обычно присутствующего в пленках, подвергнутых отжигу при температурах ниже $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Слой NFO. Образцы многослойных структур Ni-Fe после нанесения на подложки сапфира с ТСН отжигались в печи в течении 1 часа в атмосферных условиях в интервале температур $650\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Толщина пленок после отжига на воздухе, по данным АСМ, была порядка $29\text{--}30\text{ нм}$. Из этих

данных следует, что при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ формируется пленка, слабо текстурированная в плоскости (111) (см. рис. 2, а), как и в случае роста пленок CFO. Шероховатость поверхности пленки была порядка $0,18\text{ нм}$. На спектрах комбинационного рассеяния, представленных на рис. 2, б, наблюдается идентичный пленкам CFO на сапфире колебательный спектр, однако наиболее интенсивные пики смешены в сторону более высоких рамановских частот 490 и 705 см^{-1} , а также имеется размытый пик в области 575 см^{-1} . Пики 490 и 705 см^{-1} , в соответствии с данными [10], относятся к F_{2g} и A_{1g} соединениям NFO.

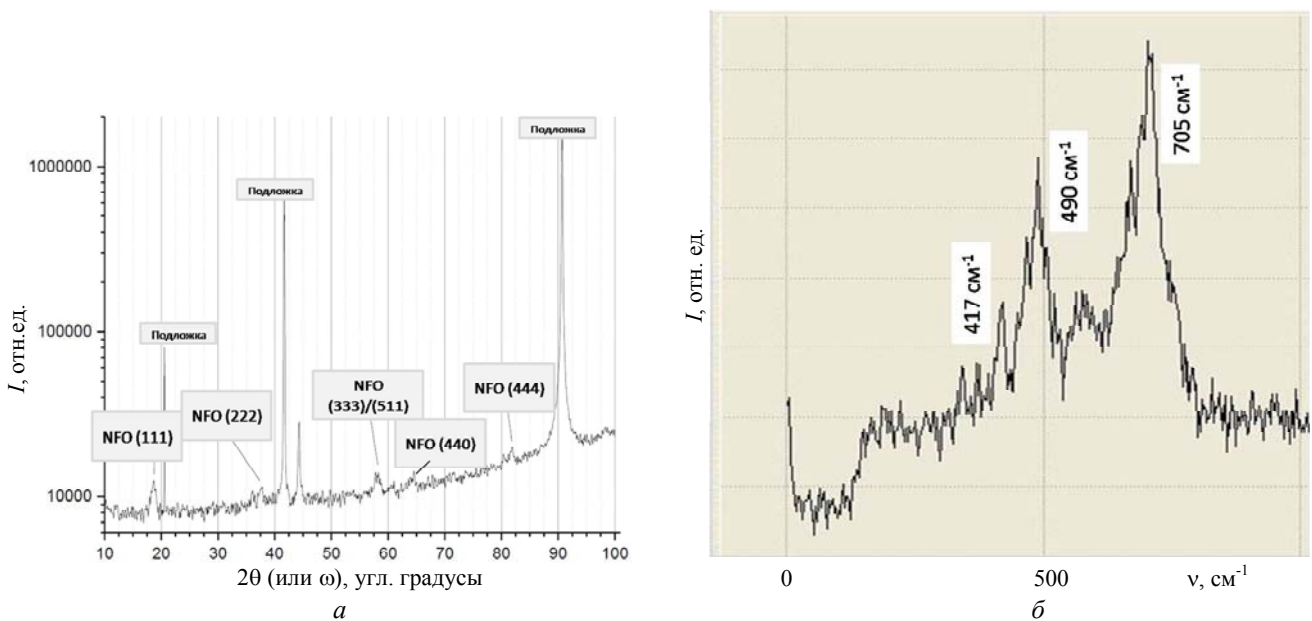


Рис. 2. Экспериментальные данные для слоя NFO на плоскости (0001) сапфира: а) – рентгенограмма с дифрактометра (использовались 2θ -сканирование и ω -сканирование); б) – спектр комбинационного рассеяния в лазерном излучении (по горизонтали сдвиг линий в волновых числах k от линии исходного лазерного излучения).

Магнитные измерения. Известно, что объемные кристаллы NFO [11] являются магнитомягким материалом с большой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой, вследствие чего он быстро намагничивается и быстро теряет магнитные свойства при снятии магнитного поля. Объемные кристаллы CFO [12] – магнитожесткий материал с высоким значением коэрцитивной силы. Однако магнитные свойства наноразмерных слоев могут существенно отличаться от свойств объемных кристаллов [13]. Здесь также стоит отметить, что оси легкого намагничивания, несмотря на изоструктурность соединений NFO и CFO, не совпадают: для CFO это ось [100] [14, 15], а в случае NFO [16] она лежит вдоль [111]. Ввиду этого для совершенных пленок NFO и CFO должна наблюдаться анизотропия магнитных свойств.

Исследования, проведенные на образце NFO и отраженные на рис. 3, продемонстрировали ферромагнитное поведение с достаточно высоким значением коэрцитивной силы – до 800 Э , при этом не наблюдалось анизотропии магнитных свойств. Значение коэрцитивной силы практически не зависело от направления приложенного поля (in-plane; out-of-plane). Также форма и параметры петли гистерезиса не менялись при изменении ориентации магнитного поля в in-plane-геометрии, что свидетельствует об отсутствии магнитной анизотропии в плоскости образца. Однако намагниченность насыщения I_s в геометрии in-plane была порядка 100 emu/cm^3 и больше значения I_s в геометрии out-of-plane. По-видимому, здесь важную роль играют сжимающие напряжения в плоскости тонкой наноразмерной пленки, возникающие из-за несоответствия параметров решеток на границе

раздела «(111) пленка NFO (трансляционный параметр кубической решетки $8,357/\sqrt{2} \text{ \AA}$ – (0001) сапфировая подложка ($a=4,7593 \text{ \AA}$)».

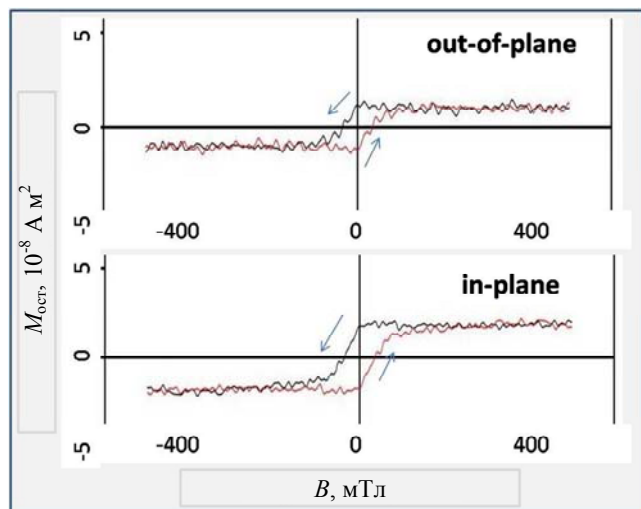


Рис. 3. Кривые магнитного гистерезиса для слоя NFO на (0001) сапфира в геометрии out-of-plane и in-plane. По вертикальной оси отложены значения остаточного магнитного момента $M_{остр}$.

Судя по всему, слой NFO является слабо-текстурированным, он ближе к поликристаллическому, несмотря на довольно отчетливую ось текстуры [111] на рис. 2, б. При этом поликристаллическая структура с большой протяженностью границ зерен может являться причиной высокого значения коэрцитивной силы для магнитомягкого материала. Границы зерен, являющиеся дефектами структуры, препятствуют обратному смещению границ доменов при размагничивании [13, 17]. Причиной увеличения коэрцитивной силы могут быть также и внутренние напряжения в пленке [18] вследствие возможного отклонения ее состава от стехиометрии, которую затруднительно контролировать при указанном методе получения.

В отличие от слоев NFO, на образцах CFO наблюдалась анизотропия формы типа «легкая» плоскость, что характерно для ферромагнитных слоев (рис. 4). Форма и параметры петли гистерезиса не менялись при изменении ориентации магнитного поля в in-plane геометрии, что в совокупности с рентгеновскими данными (рис. 1, б, а) свидетельствует о ярковыраженной текстурированности слоя CFO вдоль оси [111] и об отсутствии упорядочения в азимутальной плоскости. Коэрцитивная сила H_c в геометрии out-of-plane была 1000 Э и в геометрии in-plane 1300 Э, что соответствует данным о легкой оси вдоль [100]

в CFO. Намагниченность насыщения в геометрии in-plane оказалась порядка 250 emu/cm^3 . При этом прямоугльность кривой в геометрии in-plane (I_r/I_s , где I_r – остаточная намагниченность, I_s – намагниченность насыщения) была высокой, т. е. около 80 %. Намагниченность насыщения в геометрии out-of-plane была намного ниже. Такое различие, как и в случае пленок NFO, может быть связано с сжимающими напряжениями в плоскости тонкой наноразмерной пленки из-за несоответствия параметров решеток на границе раздела «(111) пленка CFO (трансляционный параметр кубической решетки $8,392/\sqrt{2} \text{ \AA}$ – (0001) сапфировая подложка ($a=4,7593 \text{ \AA}$)». При сканировании в геометрии out-of-plane удается достичь насыщения для намагниченности в достаточно слабых полях (см. рис. 4). Очевидно, что ось [111] в слоях CFO не является осью «трудного» намагничивания.

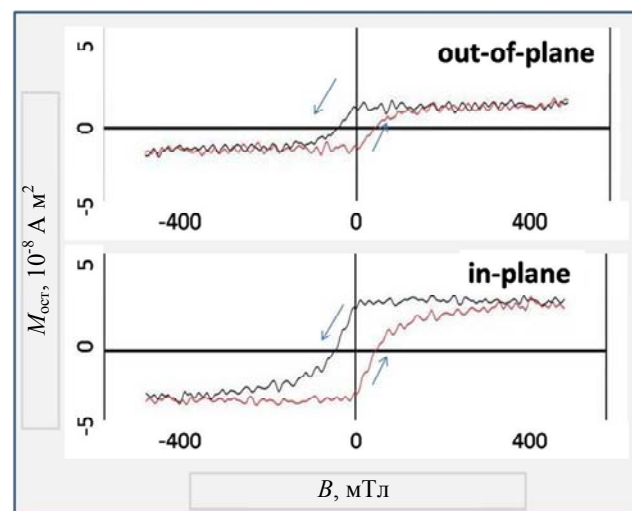


Рис. 4. Кривые магнитного гистерезиса для слоя CFO на (0001) сапфира в геометрии out-of-plane и in-plane. По вертикальной оси отложены значения остаточного магнитного момента $M_{остр}$.

Формирование магнитных доменов. С учетом полученных результатов была предложена методика формирования доменов в слоях NFO и CFO на (0001)-подложках сапфира с использованием магнитного зонда в полуконтактном режиме. Для слаботекстурированных пленок NFO (рис. 5) при воздействии магнитного зонда в out-of-plane-геометрии формировались домены квадратной формы с линейным размером порядка 1 мкм, намагниченные вдоль направления [111] пленки. Данный результат является подтверждением наличия довольно значительной для магнитомягкого материала NFO коэрцитивной силы.

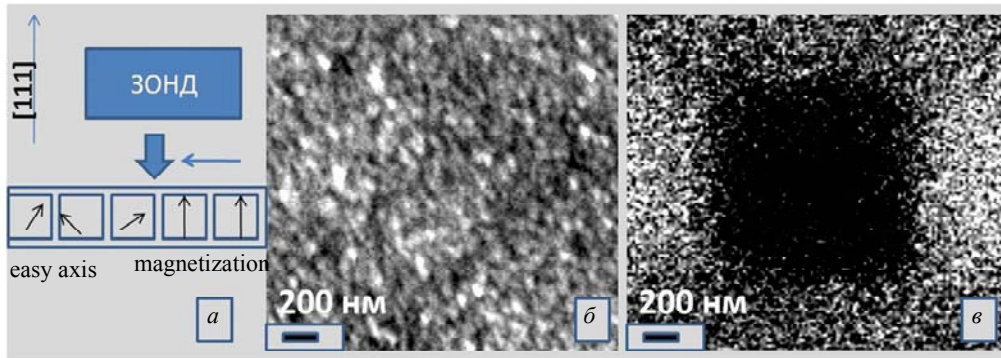


Рис. 5. Формирование магнитных доменов в слоях NFO на плоскости (0001) сапфира: а) – схема намагничивания, б) – топография, в) – одиночный магнитный домен.

Для текстурированных пленок CFO (рис. 6) при воздействии магнитного зонда в полуконтактном режиме в out-of-plane-геометрии, причем вдоль направления [111], была сформирована сетка доменов квадратной формы с линейным разме-

ром порядка 500 нм, намагниченных вдоль направления [111] пленки. Величина намагниченности в обоих случаях была незначительной, и для более сильного воздействия необходимо применять контактный режим воздействия.

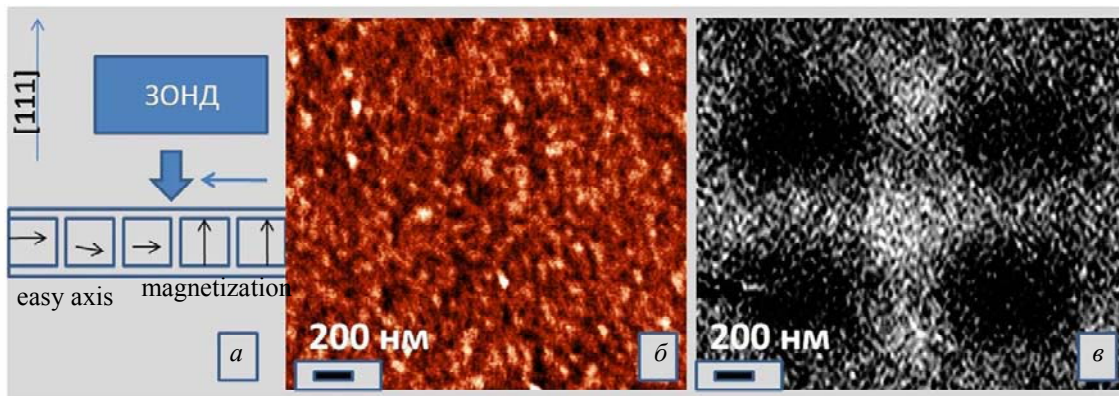


Рис. 6. Формирование магнитных доменов в слоях CFO на (0001) сапфира: а) – схема намагничивания, б) – топография, в) – сетка магнитных доменов.

Заключение

В работе методами рентгеновской дифракции и магнитометрии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе предварительно нанесенных чередующихся слоев металлов Co, Fe и Ni,Fe на (0001)-поверхность сапфировых пластин. Показано, что с использованием этой методики можно сформировать текстурированные пленки NFO и CFO толщиной порядка 30 нм, обладающих коэрцитивной силой 800 Э и 1200 Э соответственно. Методами магнитной силовой микроскопии продемонстрирована возможность формирования магнитных доменов в пленках феррита никеля и кобальта, которые могут быть использованы в технологии формирования биотропных структур с заданными параметрами магнитной структуры.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» «Структурная диагностика материалов» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006.
2. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
3. Фролов Г. И. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 12. С. 57.

4. Матяш А. А., Федорова Д. Л., Васильчиков А. С. Биотропная магнитная структура – Патент RU97117749A. 1998.
5. Бажажин Г. А., Ильичева Е. Н., Мушеникова И. В. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 2. С. 396.
6. Saw K. G. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 1211.
7. Буташин А. В., Власов В. П., Каневский В. М. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 927.
8. Ashkin M., Parker J., Feldman D. W. // Solid State Commun. 1968. No. 6. P. 343.
9. Chandramohan P., Srinivasan M. P., Velmurugan S., Narasimhan S. V. // Journal of Solid State Chemistry. 2011. No.184. P. 89.
10. Kim J. H., Hwang I. S. // Nuclear Engineering and Design. 2005. No. 235. P. 1029.
11. Zhang Y., Zuo T., Cheng Y. and Liaw P. K. // J. Sci. Rep. 2013. No. 38. P. 1455.
12. Fei C. et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. No. 323. P. 1811.
13. Gagan Dixit, Singh J. P., Srivastava R. C., Agrawal H. M., Chaudhary R. J. // Adv. Mat. Lett. 2012. No. 3. P. 21.
14. Dix N. R. // ACS Nano. 2010. No. 4. P. 4955.
15. Bozorth R. M., Tilden E. F., Williams A. J. // Phys. Rev. 1955. No. 99. P. 1788.
16. Seifikař S., Tabei A., Sachet E., Rawdanowicz T. // Journal of Applied Physics. 2012. No. 112. P. 063908.
17. Gupta N., Verma A., Kashyap S.C. and Dube D. C. // J. Magn. Mater. 2007. No. 308. P. 137.
18. Shirsath S. E. // Sci. Rep. 2016. No. 6. P. 30074.

PACS: 81.15.Cd

Structure and magnetic properties of the Co, Ni ferrite films formed on sapphire substrates

A. V. Butashin¹, A. E. Muslimov¹, A. B. Kolymagin¹, D. A. Bizyaev²,
R. I. Khaibullin², P. A. Prosekov¹, and V. M. Kanevski¹

¹FSRC “Crystallography and Photonics” of the RAS
59 Leninskii av., Moscow, 117333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

²FTI RAS
10/7 Sibirsky tract, Kazan, 420029, Russia

Received May 22, 2017

The structure and magnetic properties of Co, Ni ferrite films obtained by annealing on air of previously deposited layers of metallic on (0001) surface of sapphire plates have been studied by X-ray diffraction and magnetometry. The Co, Ni ferrite layers of 30 nm thick have a coercive force about 1200 Oe and 800 Oe. It is shown that methods of MFM give a possibility of formation of magnetic domain structure on Co, Ni ferrite films.

Keywords: sapphire, films, diffraction, ferrite.

REFERENCES

1. I. P. Suzdalev, *Nanotechnology* (KomKniga, Moscow, 2006) [in Russian].
2. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials* (Fizmatlit, Moscow, 2001) [in Russian].
3. G. I. Frolov, *Tech. Phys.* **71** (12), 57 (2001).
4. A. A. Matyash, D. L. Fedorova, and A. S. Vasilchikov, RF Patent RU97117749A (1998).
5. G. A. Bazhzhin, E. N. Il'icheva, I. V. Mushenkova, et al., *Sov. Tech. Phys.* **55**, 396 (1985).
6. K. G. Saw, *J. Mater. Sci.* **39**, 1211 (2004).
7. A.V. Butashin, V. P. Vlasov, V. M. Kanevskii, et al., *Crystallogr. Rep.* **57**, 824. (2012).
8. M. Ashkin, J. Parker, and D. W. Feldman, *Solid State Commun.*, No. 6, 343 (1968).
9. P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, *Journal of Solid State Chemistry*, No.184, 89 (2011).
10. J. H. Kim and I. S. Hwang, *Nuclear Engineering and Design.*, No. 235, 1029 (2005).
11. Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng, and P. K. Liaw, *J. Sci. Rep.*, No. 38, 1455 (2013).
12. C. Fei et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 323, 1811 (2011)
13. Dixit Gagan, J. P. Singh, R.C. Srivastava, et al., *Adv. Mat. Lett.*, No. 3, 21 (2012).
14. N. R. Dix, *ACS Nano*, No. 4, 4955 (2010).
15. R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, *Phys. Rev.*, No. 99, 1788 (1955).
16. S. Seifikař, A. Tabei, E. Sachet, and T. Rawdanowicz, *Journal of Applied Physics*, No. 112, 063908 (2012).
17. N. Gupta, A. Verma, S. C. Kashyap, and D. C. Dube, *J. Magn. Mater.*, No. 308, 137 (2007).
18. S. E. Shirsath, *Sci. Rep.*, No. 6, 30074 (2016).